

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

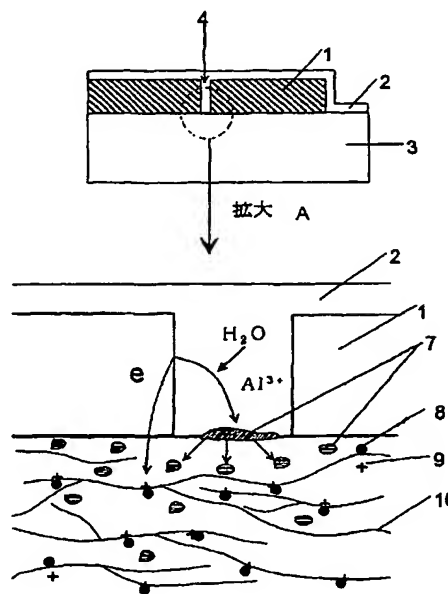
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022631 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 85/00, H01B 1/12 // C08L 65/00, H05B 33/14
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011253
(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 3 日 (03.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2002-259456 2002 年 9 月 4 日 (04.09.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町4-1-8 Saitama (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 勝義
- (HOSHINO, Katsuyoshi) [JP/JP]; 〒260-0044 千葉県 千葉市 中央区松波4-16-2 Chiba (JP). 渡辺 浩幸 (WATANABE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒262-0023 千葉県 千葉市 花見川区検見川町2-584 Chiba (JP).
(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区中原4-26-32-211 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED ELECTROCONDUCTIVE POLYMER MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 改質された導電性ポリマー材料及びその製造方法



- 1... 金属 (アルミニウム、インジウム等)
2... 吸着水
3... 導電性ポリマー
4... マイクロボイド、マイクロクラッチ、ピンホール
7... 金属酸化物/水酸化物
8... ドーパント
9... カチオンラジカルおよびジカチオン
10... ポリマー鎖
A... MAGNIFICATION
- 1...METAL (ALUMINUM, INDIUM, etc.)
2...ADSORBED WATER
3...ELECTROCONDUCTIVE POLYMER
4...MICRO-VOID, MICRO-SCRATCH, PINHOLE
7...METAL OXIDE/HYDROXIDE
8...DOPANT
9...CATION RADICAL AND DICATION
10...POLYMER CHAIN
A...MAGNIFICATION

(57) Abstract: A modified electroconductive polymer material, characterized in that a space between polymer chains is filled with a metal in an oxidized (partly hydroxided) state formed by a chemical reaction between following three components: metal - cation radical and dication - adsorbed water, wherein the metal has a work function less than that of the electroconductive polymer. The electroconductive polymer material is improved in the durability against the oxidation and reduction thereof, due to the coexistence of above three components: the metal - cation radical and dication - adsorbed water caused by the contact of the electroconductive polymer with the metal. The polymer material can also be controlled with respect to its electroconductivity.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



(57) 要約: 金属-カチオンラジカルおよびジカチオン-吸着水の三者の間の化学反応により金属が酸化された状態（一部水酸化物化された状態）でポリマー鎖間を埋めていることを特徴とする改質された導電性ポリマー材料。金属は導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属を用いる。導電性ポリマーと金属とを接触させて金属-カチオンラジカルおよびジカチオン-吸着水の三者が共存する状態にすることにより導電性ポリマー材料の酸化還元に対しての耐久性を向上させ、かつ導電性制御も可能となる。

1

明 細 書

改質された導電性ポリマー材料及びその製造方法

5 技術分野

本発明は、酸化還元に対しての耐久性が大きく、かつ制御された導電性を有する改質された導電性ポリマー材料とその製造方法に関する。

従来の技術

1 0 導電性ポリマーは、一般に酸化還元（ドーピング・脱ドーピング）に対しての繰り返し安定性に優れるとは言われているものの実用レベルに達しているものは、ポリアニリン程度であり、ポリアニリンと同じくらい有名なポリピロール、ポリチオフェン等は主に耐久性の問題で能動的電気素子として実用化されていない。

導電性ポリマー材料の能動素子への応用の可能性については、有機発光素子の
1 5 正孔注入層としての利用（特許文献1）、過電流保護素子としての利用（特許文献2、3）、発光素子としての利用（特許文献4、5）などが一般的であり、導電性ポリマー単独で電気あるいは電子素子に応用しようとするものである。

ドーパントを均一にドーブさせ、かつ易動性とするために電解液であるピロールの溶液にTiO₂あるいはSiO₂の微粒子を懸濁し、ピロールの重合を行って10～10
2 0 00nmの粒径の微粒子を重合膜内に取り込ませた導電性ポリマーと金属酸化物の混合膜がある（特許文献6）。

特許文献1 特開平5-114487号公報

- 1 特許文献2 特開平9-246010号公報
特許文献3 特開2002-134303号公報
特許文献4 特開平10-204426号公報
特許文献5 特開2000-26851号公報
5 特許文献6 特公平6-74345号公報

発明の開示

導電性ポリマーは、酸化還元（ドーピング・脱ドーピング）を行う際に、特にプラスの方向に大きな電圧をかけると、ポリマー鎖同士の架橋反応などが起きる。

- 10 長いポリマー鎖でフィルムができている場合、その中を走る電子あるいはホールはほとんど横道にそれることなく、鎖に沿って走るので短時間でフィルムを横断でき、高い伝導性を示す。

ところが、ポリマー鎖の間が架橋され、横道が形成されると、電子あるいはホールが様々な方向に進むことになり、電気伝導に時間がかかることになるし、また

15 たそういった横道の部分は、エネルギー的に電子やホールの落とし穴（トラップ）となり、そこで電子・ホールの寿命が尽きる。すなわち、フィルムの伝導性が低下し、劣化へとつながる（極端な場合は絶縁化に至り、もはや導電性ポリマーではなくなる）。

また、こうした問題のほかに、導電性ポリマーにはもう一つの問題があった。

- 20 それは、一本の鎖内は自由に電子・ホールが走行できるにしても、鎖の端と別の鎖の端はつながっていないので、電子・ホールは飛び移らねばならない。これも導電性ポリマーの電気伝導性を下げる要因とされている。

1 上記の特許文献6に開示されているものは導電性ポリマーと金属酸化物の混合
膜を作るものであるが、金属酸化物の取り込みは偶然により支配され、取り込み
量の制御や均一な取り込みを行うのは不可能である。また、微粒子とはいっても
平均粒径が100nm程度の粒子を取り込むので、十分な量の粒子を取り込むために
5 は、導電性ポリマーの膜厚を10 μ m以上にもしなければならないといった欠点があ
った。

本発明者らは、カチオンラジカル及びジカチオン（物理の用語で言えばポーラ
ロンとバイポーロン）を有する導電性ポリマーに酸化されやすい金属を接触さ
せて、吸着水が存在する状態に保持することにより、導電性ポリマー材料の酸化
10 還元に対しての耐久性を向上させ、かつ導電性制御も可能となることを見出した。

すなわち、本発明は、（1）金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水
の三者の間の化学反応により金属が酸化された状態でポリマー鎖間を埋めており、
該金属が導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属であること
を特徴とする改質された導電性ポリマー材料である。

15 また、本発明は、（2）金属がアルミニウム、チタン、インジウム、カドミウ
ム、マンガン、鉄、銅、銀、スズ、アンチモン、鉛、ナトリウム、又はカルシウ
ムから選ばれた一種であることを特徴とする上記（1）の改質された導電性ポリ
マー材料である。

また、本発明は、（3）導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をも
20 つ金属と導電性ポリマーとを接触させ、かつ吸着水の存在する状態に保持するこ
とにより金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者が共存する状態
を作り出すことを特徴とする上記（1）の改質された導電性ポリマー材料の製造

1 方法である。

また、本発明は、(4) 基板上に導電性ポリマーフィルムを形成し、該導電性
ポリマーフィルム表面に導電性ポリマーよりも小さな仕事関数をもつ金属を蒸着
することにより金属と導電性ポリマーとを接触させることを特徴とする上記(3
5)の改質された導電性ポリマー材料の製造方法である。

本発明の導電性ポリマーは、ポリマー鎖間を酸化アルミニウムや酸化インジウム
などの酸化された金属酸化物で埋めることにより、酸化還元の繰り返しによる
架橋反応を防止し、導電性ポリマーの劣化を防ぐものである。

なお、金属酸化物の生成の際に金属酸化物に水分子が水和化し、一部金属水酸
1 0 化物が不可避免的に生成するので、金属酸化物の一部は金属水酸化物として存在す
ることになる。

例えば、絶縁性の酸化アルミニウムで導電性ポリマーの鎖間の隙間を埋めた場
合、架橋反応が防止できるが、鎖の端と別の鎖の端では電子・ホール飛び移り
を妨げることになる。すなわち、劣化を防止できるが、フィルム全体の電気伝導
1 5 度は下げることになる。一方、高導電性の酸化インジウムで埋めた場合は、劣化
も防止できるし、また、伝導度も高めることができる。

本発明の製造方法によれば、導電性ポリマーへの金属酸化物の取り込み量は金
属の蒸着量によって決定され、厳密な制御が可能である。また、取り込まれる単
位も数nm程度に小さく、したがって1 μ m及びサブマイクロメートル程度の膜厚の
2 0 導電性ポリマーを用いても混合化(ハイブリッド化)が十分可能である。

本発明の導電性ポリマー材料は、電気物性が安定する(耐久性が増大する)こ
とから、無機半導体や金属の独壇場であった様々の素子、例えば、コンデンサー、

1 二次電池の電極材料、有機回路パターン（有機薄膜トランジスタなど）、帯電防止シート、有機薄膜発光素子などに利用して優れた特性を発揮できる。

（作用）

5 一般に、導電性ポリマーは、フィルム形成原料を溶液に溶かし、電極基板上で原料を酸化すると原料が重合し、フィルム状の形態となる。このとき重合と同時にポリマーフィルムそのものが酸化される反応が起こり、プラス電荷を持つカチオンラジカル及びジカチオンがポリマーフィルム内にできる。

このとき、溶液中に、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、パラトルエンスルホン酸イオンなどのマイナスイオン（ドーパントと呼ばれる）を添加しておく、と、マイナスイオン
10 が、ポリマーフィルム内に取り込まれ、カチオンラジカル及びジカチオンを電気的に中和する。

第1図に、金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者の間の化学反応を模式的に示すように、導電性ポリマー3のフィルムに導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属であるアルミニウムまたはインジウム等の金属1を蒸着などにより付着させて接触させる（第1図の上の部分）。
15

金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者の間の化学反応をより効率的に行うためには、導電性ポリマー3のフィルム表面及び金属との吸着水の接触面積を高めることが望ましく、島状蒸着などの不均一蒸着が好ましい手法の一つである。また、導電性ポリマー3のフィルムにマイクロボイド、マイクロスクラッチ、ピンホール等の構造欠陥があると、第1図に示すように、蒸着した金属1にマイクロボイド、マイクロスクラッチ、ピンホール4などが形成されるので接触面積を高めることができる。
20

そして、第1図の下の部分に拡大して示すように、金属1を付着させた導電性ポリマー3を吸着水2が存在する状態に保持することにより、金属1のマイクロポイド、マイクロクラッチ、ピンホール4などから吸着水2が導電性ポリマー3内に浸透するようにすると、金属1-カチオンラジカル及びジカチオン9-吸着水2の三者の間で化学反応が起こり、酸化され易い金属1が導電性ポリマー3内に侵入しつつ酸化（一部水酸化物化）されることとなる。

一方、導電性ポリマー3は還元反応を受け、ポリマー内のカチオンラジカル及びジカチオン9が消滅し、ドーパント8が脱ドーブされる。生じた金属酸化物/水酸化物7は導電性ポリマー3内に侵入し、拡散により移動してポリマー鎖10間のナノ空間に存在することになる。

以上の結果は、金属-ラジカルカチオン及びジカチオン-吸着水の三者の間でガルバニ電池が形成され、仕事関数のより小さな酸化され易い金属から、仕事関数のより大きなポリピロールフィルムに電子移動が生じたことに起因する。この電子移動により酸化されやすい金属は吸着水の存在下でガルバニ腐食反応により酸化され、その酸化物（アルミニウムの場合は Al_2O_3 /水酸化物（ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ）に変化する。）

第2図に、このようなガルバニ腐食反応の結果によって改質された導電性ポリマー材料の模式図を示す。第2図に示すように、ポリマー鎖10間に金属-カチオンラジカル及びジカチオン-吸着水の三者の間の化学反応により形成されたアルミニウム酸化物/水酸化物化7が含まれた導電性ポリマーが得られる。金属の蒸着量が不足する場合には、脱ドーブ後にドーパント8や未反応のカチオンラジカル及びジカチオン9が残存するが、残存の程度は金属の蒸着量により調整でき

1 る。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の改質された導電性ポリマーの製造方法における金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者の間の化学反応を示す模式図である。

5 第2図は、本発明の改質された導電性ポリマー材料の構造を示す模式図である。

第3図は、実施例1のアルミニウムを吸蔵したポリピロールフィルムについて、ポリピロールフィルムを表面から削り、削る毎にX線光電子分光分析法により元素分析を行った結果を示すグラフである。第4図は、実施例1のアルミニウムを吸蔵したポリピロールフィルムと何も蒸着していないポリピロールフィルムの電気伝導度の経時変化を示すグラフである。第5図の(a)は、何も蒸着していないポリピロールのサイクリックボルタンモグラム(voltammogram)、第5図の(b)は、実施例1のアルミニウムを吸蔵したポリピロールフィルムのサイクリックボルタンモグラムを示す。第6図は、実施例2のインジウムを吸蔵したポリピロールフィルムについて、電気伝導度の経時変化を示すグラフである。第7図
10
15 は、実施例2のインジウムを吸蔵したポリピロールフィルムのサイクリックボルタンモグラムである。

発明を実施するための最良の形態

ポリマーとしては、特に限定されず、ポリピロール、ポリインドール、ポリカルバゾール、ポリチオフェン（基本のポリチオフェンを含む、以下同様）誘導体、
20 ポリアニリン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリフラン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリアズレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリ

- 1 パラフェニレンサルファイド誘導体、ポリイソチアナフテン誘導体、ポリチアジ
ル等の鎖状導電性ポリマーや、ポリアセン系導電性ポリマーも利用することがで
きる。

- 5 導電性ポリマー膜の一般的な形成方法としては、電解重合法、化学重合法、溶
液塗布法などがあり、その製造方法は限定されない。耐熱性のある材料ならば蒸
着法でも形成できる。

- 金属ーカチオンラジカル及びジカチオンー吸着水の三者が共存する状態を作り
出すために、まず、導電性ポリマーと金属とを接触させる。一つの方法としては、
基板上に導電性ポリマーフィルムを形成し、該導電性ポリマーフィルム表面に導
10 電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属を蒸着する方法である。

- 導電性ポリマーと比べて仕事関数の小さな金属、例えば、アルミニウム、チタ
ン、インジウム、カドミウム、マンガン、鉄、銅、銀、スズ、アンチモン、鉛、
ナトリウム、又はカルシウムを蒸着し、吸着水が存在する状態に保持すると、蒸
着した金属は酸化（一部水酸化物化）されながら、ポリマーフィルム内に吸蔵さ
15 れる。特に、酸化インジウムは金属並に高い伝導性を示すことが知られており、
酸化インジウムで橋渡ししてやれば、導電性ポリマーの伝導性を大きく高めるこ
とができる。仕事関数の比較的大きな金属、すなわち、金、白金、ニッケル、イ
リジウム、パラジウム等を蒸着しても導電性ポリマー内部への金属吸蔵現象は起
こらない。

- 20 真空下でない限り、通常、物質は吸着水で覆われる状態になるので、吸着水が
存在する状態に保持するためには、導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事
関数をもつ金属と導電性ポリマーとを接触させた状態で日常の大気中（例えば、

- 1 温度20℃、相対湿度50%程度)に保持するか水に少しでも濡れるような操作をするだけでよい。

このような蒸着法を用いると、蒸着直後に吸着水が存在する日常の周囲雰囲気
に置くだけでも、改質された導電性ポリマー材料を得ることができるので効率的
5 でコスト的には全く問題なく、従来にない優れた特性を有する導電性ポリマー材
料を提供することができる。なお、金属を堆積する方法としては、蒸着法だけ
ではなく、スパッタ法、メッキ法、電着法、電子ビーム法等、様々な堆積法を用い
ることができる。

(実施例)

10 実施例1

ピロール(2mM)と過塩素酸テトラエチルアンモニウム(65mM)を溶解したジ
クロロメタン溶液を電解液とし、酸化インジウムスズ(以降ITOという)膜がス
ピンコートされたガラス基板を動作電極としてITO膜上にポリピロールフィルム
を電解重合法にて形成した。

- 15 電解重合条件は、重合電位1.1V(飽和カロメル参照電極に対する電位で示され
る)、重合温度0℃、通電電気量0.7C/cm²とした。また、重合雰囲気は窒素下で
行ったが必ずしも窒素下である必要はない。

この操作により、ITO膜上に約400nmの厚さの、過塩素酸イオン(ClO₄⁻)がドー
ピングされたポリピロールフィルムが形成された。

- 20 次に、真空蒸着法により、ポリピロールフィルム表面にアルミニウム金属膜を
約20nm蒸着した。蒸着は、真空度10⁻³Pa、室温(22℃)にて行った。

アルミニウム膜をポリピロールフィルム表面に蒸着したガラス基板を蒸着装置

1 から取り出し、温度20℃、湿度50%の空調室内に静置して、変化の様子を観察した。蒸着したアルミニウム膜は、蒸着から早くも5分後に一部のアルミニウムが
5 消え始めた。そして徐々に消えていき、12時間後には完全に消失した。

第3図に、実施例1で製作したアルミニウム吸蔵ポリピロールフィルムについて、X線光電子分光分析法（通常XPSと略される）により、ポリピロールフィルムを表面から削り、削る毎に元素分析を行った結果を示す。

右の軸の目盛りはフィルム表面からの深さを表しており、0nmがフィルム表面、
420nmの点がフィルムとITO膜とガラス基板の界面を示す。横軸は注目している元
1 0 素の結合エネルギーであり、このグラフの場合、アルミニウム原子の2p電子の結合エネルギー領域を見ている。

74-75eVにシグナルが見られたが、これは酸化アルミニウム (Al_2O_3) あるいは水酸化アルミニウム ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を構成しているアルミニウムのシグナル
である。金属状態のアルミニウムの場合、71.4eVにシグナルを示すはずであるが、
その値のところにはシグナルがないことから、蒸着アルミニウムは酸化アルミニ
1 5 ウムとなってポリピロールフィルム内に侵入し、150~180nmの深さに達していることが分かる。

第4図に、何も蒸着していないポリピロールフィルムと、アルミニウムを蒸着
した後のフィルムの電気伝導度の経時変化を測定した結果を示す。何も蒸着して
いないポリピロールの場合、電解重合直後を時間ゼロとし、アルミニウム膜を蒸
2 0 着した試料の場合は、蒸着直後を時間ゼロとした。また、測定開始は、経過時間
30分からスタートした。

アルミニウム膜を蒸着した試料の場合、酸化アルミニウムが導電性ポリマー鎖

- 1 間に入り込むため電気伝導度は $1/4 \sim 1/5$ 程度に低下している。しかしながら、注意すべきは、低下した伝導度の値は、なお高伝導度領域の数字であり、導電性ポリマーであることには変わりがない。

- 5 第5図の(a)に何も蒸着していないポリピロールのサイクリックボルタンモグラムの繰り返し特性を示し、第5図の(b)に、アルミニウム膜を蒸着したポリピロールのサイクリックボルタンモグラムを示す。ポリピロールフィルムに正の電位をかけるとプラスの電流が流れるが、これはフィルムが酸化されてフィルム内にラジカルカチオンやジカチオンができ、それを電氣的に中和するために電解液から ClO_4^- がフィルム内に入ってくる様子を示している。

- 10 第5図の(a)の場合、電位掃引(potential-sweep)を繰り返すと次第に波形がつぶれ、楕円形になりながら変化する様子が分かる。これはフィルムの電気伝導度が下がり、抵抗が上がったときに見られる挙動であり、フィルムが徐々に劣化していく様子が分かる。しかしながら、第5図の(b)の場合、掃引4回目あたりから波形が重なり、安定して酸化還元が起きる様子が分かる。すなわち、ポリピロールフィルムの酸化還元の耐久性が著しく改善されたことが分かる。
- 15

実施例2

実施例1の蒸着金属をアルミニウムからインジウムに変えた以外は実施例1と同じ条件でインジウム膜をポリピロールフィルム表面に蒸着した試料を作製した。現象的には実施例1と全く同様であり、インジウムが消える様子が観察された。

- 20 アルミニウムのケースとの類推により、インジウムはポリピロール中のカチオン(ラジカルカチオンやジカチオン)及び吸着水と反応し、透明物質であるインジウム酸化物(In_2O_3) / 水酸化インジウム($\text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) (やや黄色みを帯びてい

る)に物質変換されフィルム内に取り込まれたことが分かる。

第6図に、酸化インジウム／水酸化インジウムを吸蔵したポリピロールフィルムについて、インジウムを蒸着した時刻をゼロとし、4端子法による電気伝導度測定を行った時の経時変化を示す。第6図から、時刻5時間までは伝導度が低下するものの、安定値は2000S/cmもの高伝導度となり、蒸着前のポリピロールフィルムの実に34倍もの値を示すことが分かる。これは、実際に上記のように酸化インジウムがポリピロールフィルム中に存在し、伝導度を押し上げたものと解釈される。

第7図に、酸化インジウム／水酸化インジウムを吸蔵したポリピロールフィルムのサイクリックボルタンモグラムの示す。第7図から、酸化インジウムがポリピロールフィルム内に取り込まれた場合もフィルムの耐久性を向上させる効果を示すことが分かる。

比較例1

ピロールに代えて絶縁性ポリマーであるポリメタクリル酸メチルを用いた以外は実施例1と同じ条件でアルミニウム膜をポリメタクリル酸メチルフィルム表面に蒸着した。なお、ポリメタクリル酸メチルフィルム中には過塩素酸テトラエチルアンモニウムが分散されている。この状況は、蒸着アルミニウムと吸着水は存在するが、カチオンラジカルやジカチオンは無い状態である。この例では、アルミニウム膜は全く消失しなかった。したがって、アルミニウムが消失する現象には、カチオンラジカルやジカチオンが必要であり、アルミニウムからポリマーフィルムへの電子の流れを作る必要があることが分かる。

比較例2

1 実施例 1 の蒸着金属をアルミニウムから金に代えた以外は実施例 1 と同じ条件で金膜をポリピロールフィルム表面に蒸着した試料を作製した。

金のような貴金属を蒸着した場合、蒸着から一週間を経過してもポリピロールフィルム内に全く取り込まれなかった。金を用いた場合、金の仕事関数とポリピ
5 ロールの仕事関数がほぼ等しく、アルミニウムからポリマーフィルムへの電子の流れがない。したがって、このことも電子の流れ（電流）の重要性を示している。

比較例 3

実施例 1 で作製したアルミニウム／ポリピロール試料を、空気中ではなく真空
1 0 下 (10^{-3} Pa) で保存した。その結果、24時間経過してもアルミニウムは全く消失しなかった。この理由は、真空下においては十分な吸着水がなく、アルミニウム－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者共存状態が形成されなかったためである。

産業上の利用可能性

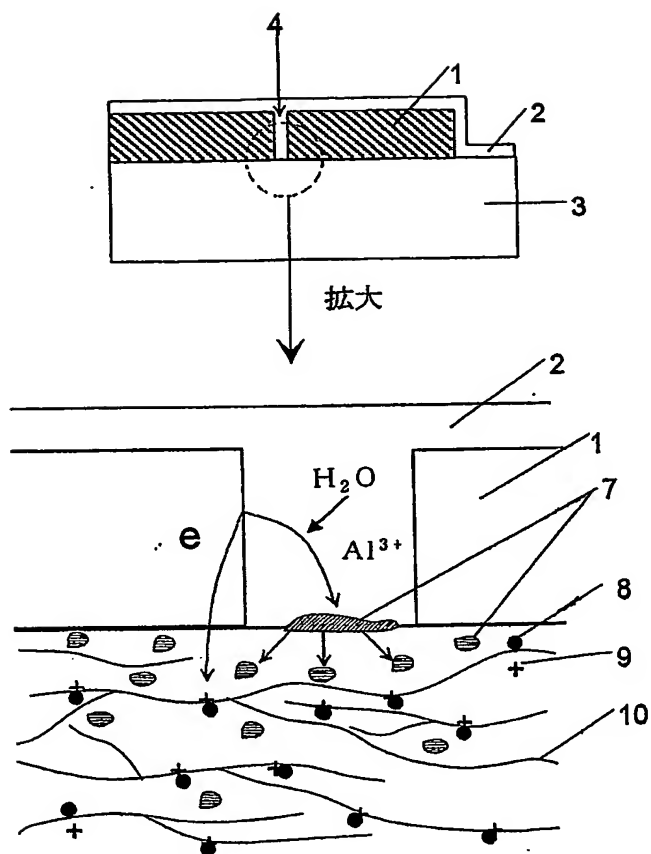
1 5 本発明によれば、従来技術を用いて作製された導電性ポリマーではなし得なかった酸化還元に対しての大きな耐久性と導電性制御を効率的な方法により実現できるので各種の電気、電子素子材料としての導電性ポリマーの実用化に貢献できる。

請求の範囲

1. 金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者の間の化学反応により金属が酸化された状態でポリマー鎖間を埋めており、該金属が導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属であることを特徴とする改質された導電性ポリマー材料。
2. 金属がアルミニウム、チタン、インジウム、カドミウム、マンガン、鉄、銅、銀、スズ、アンチモン、鉛、ナトリウム、又はカルシウムから選ばれた一種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の改質された導電性ポリマー材料。
3. 導電性ポリマーの仕事関数よりも小さな仕事関数をもつ金属と導電性ポリマーとを接触させ、かつ吸着水の存在する状態に保持することにより金属－カチオンラジカル及びジカチオン－吸着水の三者が共存する状態を作り出すことを特徴とする請求の範囲第1項記載の改質された導電性ポリマー材料の製造方法。
4. 基板上に導電性ポリマーフィルムを形成し、該導電性ポリマーフィルム表面に導電性ポリマーよりも小さな仕事関数をもつ金属を蒸着することにより金属と導電性ポリマーとを接触させることを特徴とする請求の範囲第3項記載の改質された導電性ポリマー材料の製造方法。

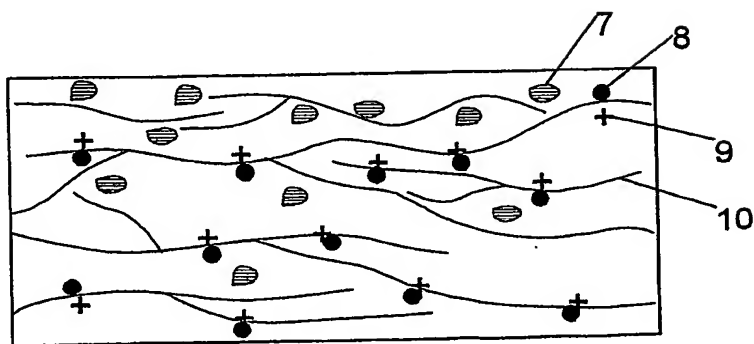
1/4

第1図



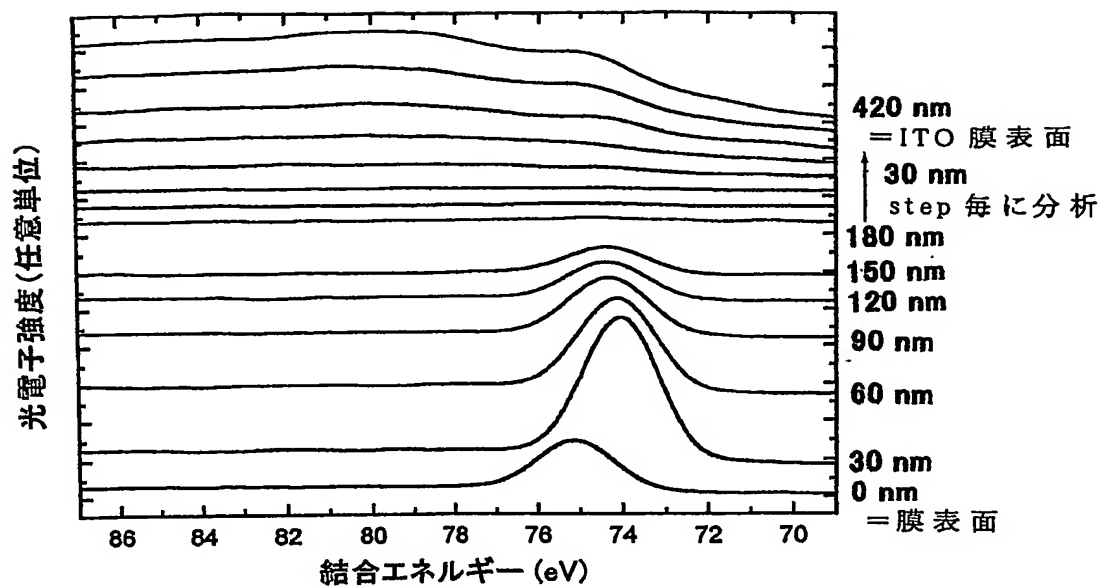
- 1 --- 金属（アルミニウム、インジウム等）
- 2 --- 吸着水
- 3 --- 導電性ポリマー
- 4 --- マイクロボイド、マイクロクラッチ、ピンホール
- 7 --- 金属酸化物/水酸化物
- 8 --- ドーパント
- 9 --- カチオンラジカルおよびジカチオン
- 10 --- ポリマー鎖

第2図

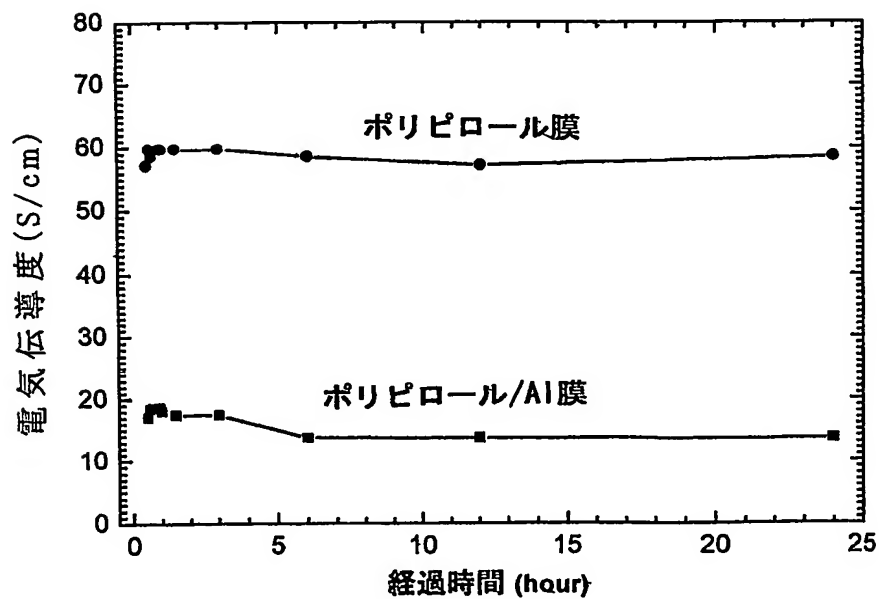


- 7 --- アルミニウム酸化物/水酸化物
- 8 --- ドーパント
- 9 --- ガルバニ腐食反応の後も残存している未反応のカチオンラジカルおよびジカチオン
- 10 --- ポリマー鎖

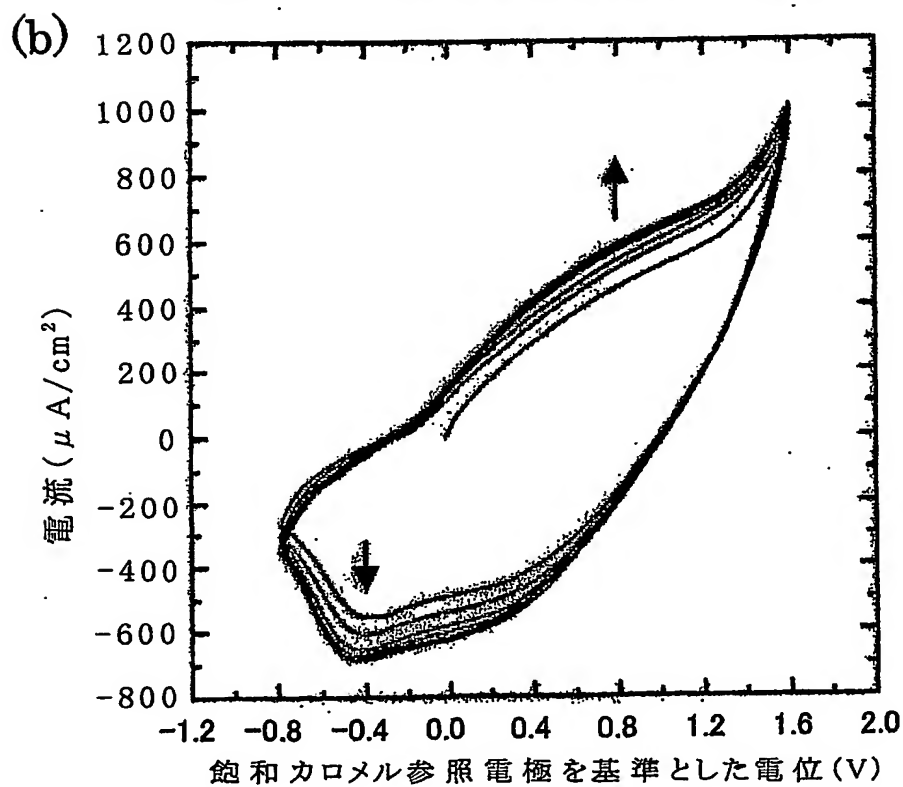
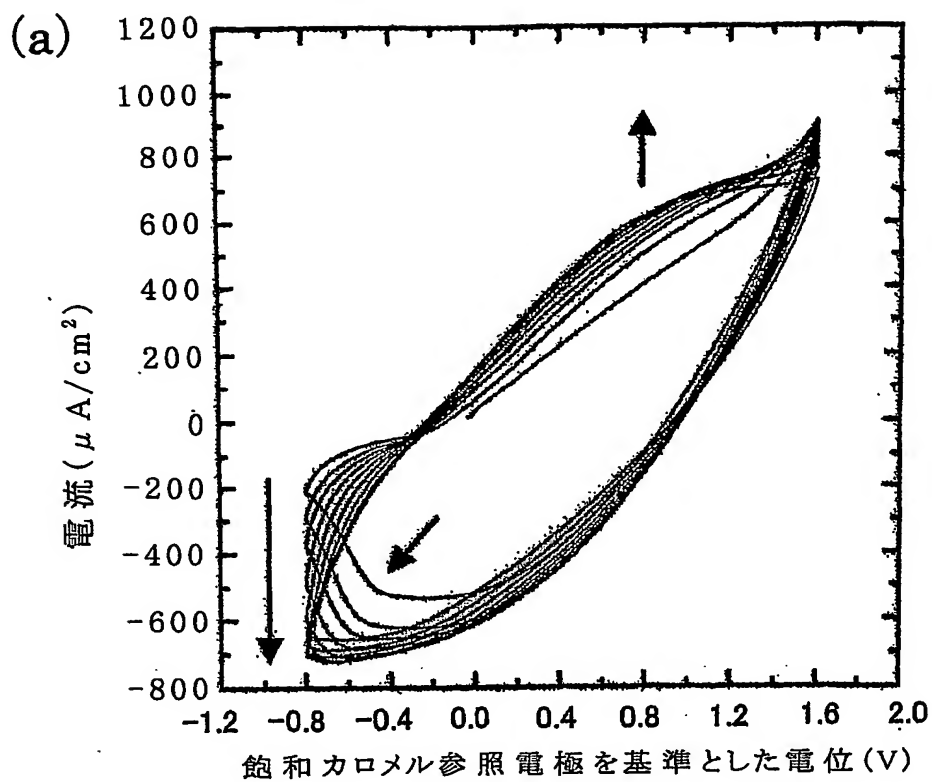
第3図



第4図

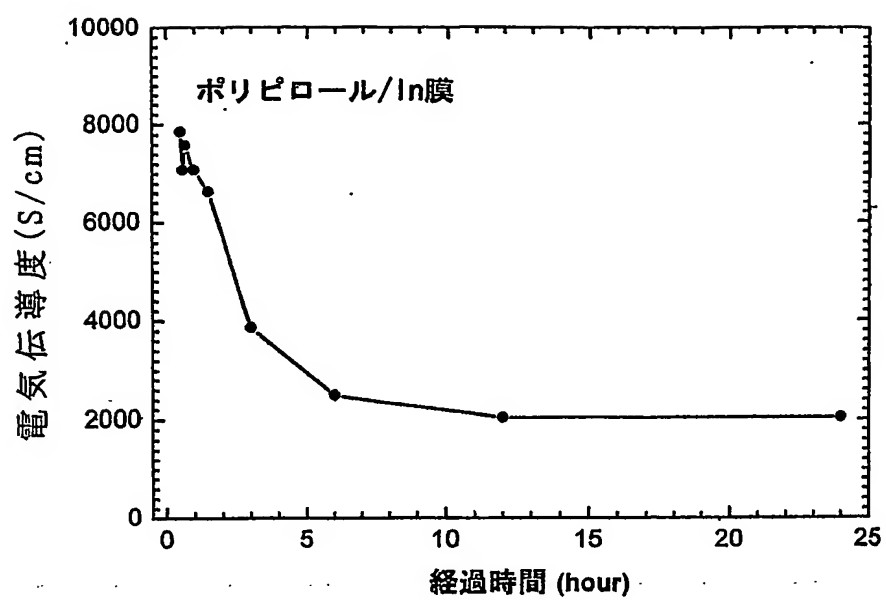


第5図

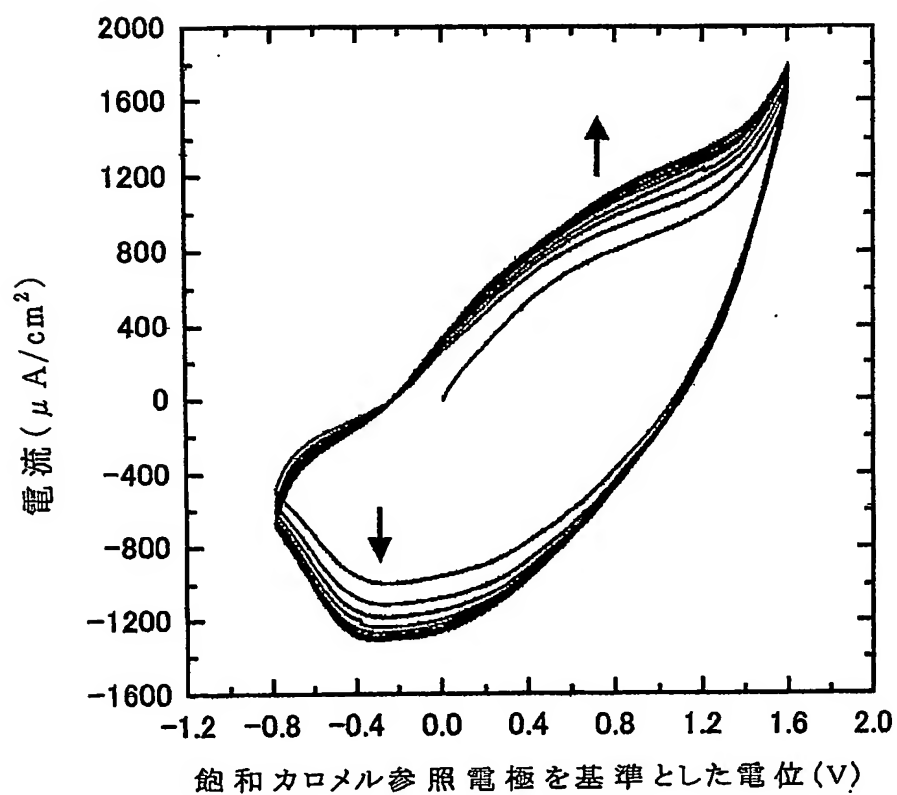


4/4

第6図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/11253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G85/00, H01B1/12//C08L65/00, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G85/00, H01B1/12, C08L65/00, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN), JSTplus (JST)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 468438 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 29 January, 1992 (29.01.92), Claims & JP 05-101892 A & CA 2046439 A & DE 69104296 E & ES 2061131 T3 & US 5073446 A	1-4
A	EP 468439 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 29 January, 1992 (29.01.92), Claims & JP 04-233194 A & CA 2046220 A & DE 69104297 E & ES 2061132 T3 & US 5059861 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 October, 2003 (09.10.03)Date of mailing of the international search report
28 October, 2003 (28.10.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11253

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 468440 A2 (EASTMAN KODAK CO.), 29 January, 1992 (29.01.92), Claims & JP 05-159881 A & CA 2046243 A & DE 69104298 E & ES 2061133 T3 & US 5047687 A	1-4
A	JP 09-156022 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 10-125474 A (TDK Corp.), 15 May, 1998 (15.05.98), Claims (Family: none)	1-4
A	WO 00/022683 A1 (UNIAX CORP.), 20 April, 2000 (20.04.00), Claims & JP 2002-527872 A & AU 200011112 A & EP 1133803 A1 & KR 2001089298 A & CN 1328704 A & US 6563262 B1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 H01B1/12 // C08L65/00 H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G85/00 H01B1/12 C08L65/00 H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA, REGISTRY (STN)
 JSTPlus (JST)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 468438 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1992. 01. 29, 特許請求の範囲& JP 05-101892 A&CA 2046439 A&DE 69104296 E&ES 2061131 T3&US 5073446 A	1-4
A	EP 468439 A2 (EASTMAN KODAK COMPANY) 1992. 01. 29, 特許請求の範囲& JP 04-233194 A&CA 2046220 A&DE 69104297 E&ES 2061132 T3&US 5059861 A	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 10. 03

国際調査報告の発送日

28.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J

9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 468440 A2 (EASTMAN KODAK COMPA NY) 1992. 01. 29, 特許請求の範囲&JP 05-15 9881 A&CA 2046243 A&DE 69104298 E&ES 2061133 T3&US 5047687 A	1-4
A	JP 09-156022 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 06. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-125474 A (ティーディーケイ株式会社) 199 8. 05. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 00/022683 A1.(UNIAX CORPORATI ON) 2000. 04. 20, 特許請求の範囲&JP 2002- 527872 A&AU 200011112 A&EP 11338 03 A1&KR 2001089298 A&CN 1328704 A&US 6563262 B1	1-4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.